

УДК 541.64:532.77:547(39+458.82)

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 1999 г. О. В. Николаева, Т. В. Будтова, Л. М. Калюжная, Н. Г. Бельникович,
Е. Н. Власова, С. Я. Френкель

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 17.06.98 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

Методами вискозиметрии, сорбции паров растворителя и ИК спектроскопии изучены межмолекулярные взаимодействия в смесях полуразбавленных водных растворов поликариловой кислоты и двух простых эфиров целлюлозы – метилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы. Методом сорбции паров растворителя установлено, что в смесях водных растворов простых эфиров целлюлозы и поликариловой кислоты взаимодействия типа полимер А–полимер Б столь предпочтительны, что приводят к формированию интерполимерных комплексов. Вискозиметрическим методом показано, что в области полуразбавленных растворов концентрационные зависимости вязкости комплексов поликариловая кислота–простой эфир целлюлозы существенно отличаются от аналогичных зависимостей для комплексов поликариловая кислота–гибкоцепной полимер. Наличие гидрофобных групп в макромолекуле метилцеллюлозы приводит к потере растворимости комплекса поликариловая кислота–метилцеллюлоза при переходе в область полуразбавленных растворов. Анализ ИК-спектров осадка и растворимой фазы показал, что осадок состоит из комплекса поликариловая кислота–метилцеллюлоза, стабилизированного водородными связями, а в растворимой фазе присутствует избыток поликариловой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Смешение растворов полимеров используется для направленного регулирования их свойств [1]. В настоящее время сохраняется интерес к изучению полимерных систем с взаимодействующими полимерными компонентами, так как использование таких полимеров позволяет модифицировать свойства исходных компонентов, вплоть до образования систем с совершенно новыми свойствами [2, 3].

Структура и свойства интерполимерных комплексов, образованных кооперативной системой водородных связей между схожими по пространственному строению гибкоцепными макромолекулами описана во многих публикациях [4–6]. Однако смеси, компонентами которых являются полимеры, взаимодействующие между собой и при

этом сильно различающиеся по пространственному строению и(или) скелетной жесткости, изучены не столь подробно. Сорбционные, транспортные и механические свойства интерполимерных комплексов ПАК и хитина различного состава изучали в работе [7]. Методами капиллярной вискозиметрии, скоростной седиментации и потенциометрического титрования было установлено, что в смесях разбавленных водных растворов поликариловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой [8, 9] и метилцеллюлозой [9], происходит образование интерполимерных комплексов.

Цель настоящей работы – изучение межмолекулярных взаимодействий в смесях полуразбавленных водных растворов гибкоцепного слабозаряженного полизэлектролита (ПАК) и полужесткоцепного неионогенного полимера – метилцеллюлозы (МЦ) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ). Не связанная с химическим синтезом модификация свойств эфиров целлюлозы представляет определенный практический интерес,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33847)

так как они имеют достаточно широкое применение в различных областях (например, как загустители или наполнители). Использовали следующие методы: вискозиметрию, дающую возможность в первом приближении оценить изменение объемов макромолекулярных клубков, метод сорбции паров растворителя для оценки совместимости полимеров и метод ИК-спектроскопии, дающий прямую информацию о природе межмолекулярных взаимодействий.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В работы использовали образцы ПАК двух ММ: ПАК₁₂₀ с $M_\eta = 1.2 \times 10^5$ производства НИИ полимеров им. В.А. Каргина, г. Дзержинск (ММ образца рассчитана по значению характеристической вязкости в 2 М NaOH при 25°C [10]) и ПАК₄₅₀ с $M_\eta = 4.5 \times 10^5$ производства "Aldrich", США. Промышленную МЦ и ГОЭЦ растворяли в воде, затем растворы фильтровали под давлением, после чего центрифугировали и лиофильно высушивали. ММ очищенных МЦ и ГОЭЦ определили по значению характеристических вязкостей водных растворов по уравнениям Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 2.8 \times 10^{-3} M^{0.63}$ [11] при 20°C МЦ и $[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M^{0.87}$ [12] при 25°C для ГОЭЦ (табл. 1). В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Смеси растворов готовили смешением водных растворов исходных компонентов равных весовых концентраций.

Вязкость разбавленных растворов измеряли на капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C, время истечения раствора 142 с. Зависимость вязкости смесей от скорости сдвига определяли на ротационном вискозиметре "Rheotest-2" (Германия) с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне скоростей сдвига 10^{-1} – 10^3 с⁻¹. Сорбцию паров растворителя изучали на пленках, отлитых из смесей 1%-ных растворов ПАК–МЦ и ПАК–ГОЭЦ различного состава, в установке с кварцевыми пружинными весами Мак–Бена при давлении насыщенных паров растворителя. Пленки отливали при комнатной температуре и высушивали до постоянной массы. ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре "Bruker IFS-88". При приготовлении образцов для ИК-спектрометрии использовали смесь растворов исходных компонентов концентрации 2% состава ПАК₄₅₀: МЦ = 73 : 27. После завершения фазового разделения растворы отцентрифугировали в течение 20 ч при 5×10^4 с⁻¹. Осадок и раствор разделили и лиофильно высушили. Для получения ИК-спектров приготовили таблетки с

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

Образец	$[\eta]$, дL/г	$M \times 10^{-5}$	Степень замещения
МЦ	6.8	2.3	1.62
ГОЭЦ	4.5	2.0	1.25

КВг исходных компонентов, лиофильно высушенных осадка и супернатанта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное вискозиметрическое исследование смесей разбавленных растворов ПАК–МЦ и ПАК–ГОЭЦ проведено в работе [9], где использовали образцы ПАК с $M = (3.7 \times 10^4)$ – (2.5×10^6) . Основной результат для смесей ПАК₄₅₀–МЦ и ПАК₄₅₀–ГОЭЦ представлен на рис. 1, где показаны экспериментальные (сплошные линии) и расчетные аддитивные (штриховая и штрихпунктирная линии) зависимости удельной вязкости смеси $\eta_{уд}$ от ее состава (или доли раствора ПАК $W_{ПАК}$ в смеси). Суммарная концентрация полимера в смеси сохранялась постоянной $c = 0.1\%$. Аддитивные значения зависимости $(\eta_{уд})^*$ смеси, рассчитанные как в работе [8], в первом приближении соответствуют отсутствию взаимодействий между компонентами смеси

$$(\eta_{уд})^* = (\eta_{уд})_1 + (\eta_{уд})_2, \quad (1)$$

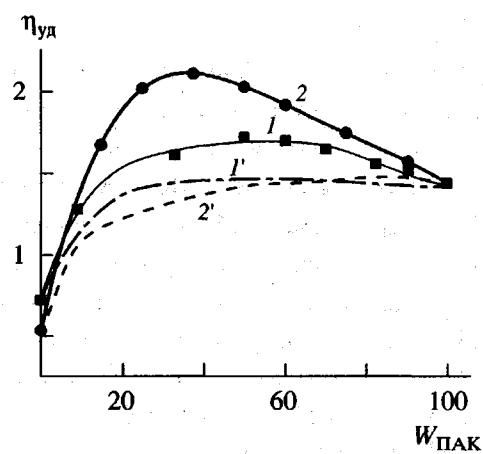


Рис. 1. Зависимости удельной вязкости $\eta_{уд}$ от состава $W_{ПАК}$ для смесей разбавленных растворов ($c = 0.1\%$) ПАК₄₅₀–МЦ (1, 1') и ПАК₄₅₀–ГОЭЦ (2, 2'). 1, 2 – экспериментальные зависимости, 1', 2' – расчетные $(\eta_{уд})^*$.

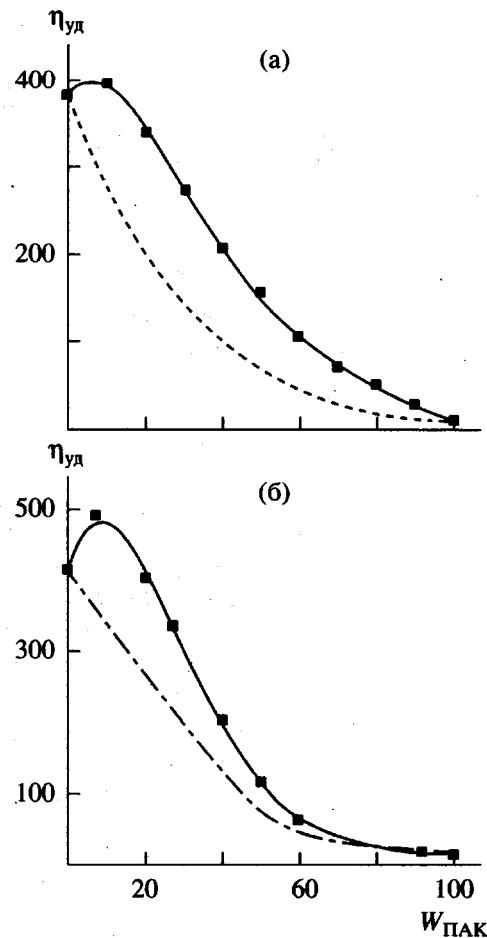


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные кривые) и расчетные (штриховая и штрихпунктирная линии) зависимости удельной вязкости $\eta_{\text{уд}}$ от состава $W_{\text{ПАК}}$ для смесей ПАК₄₅₀-ГОЭЦ (а) и ПАК₄₅₀-МЦ (б) при $c = 1\%$.

где $(\eta_{\text{уд}})_1$ и $(\eta_{\text{уд}})_2$ – удельная вязкость исходных растворов такой концентрации полимеров, при которой они находятся в смеси, $c_1 + c_2 = c = 0.1\%$. Видно, что как для смеси ПАК₄₅₀-МЦ, так и для смеси ПАК₄₅₀-ГОЭЦ экспериментальные зависимости $\eta_{\text{уд}}$ от состава смеси проходят через максимум и не совпадают с расчетными значениями $(\eta_{\text{уд}})^*$. Полученный результат свидетельствует о том, что интерполимерные комплексы, образующиеся в смесях разбавленных растворов ПАК-МЦ и ПАК-ГОЭЦ, имеют эффективный удельный объем, превышающий суммарный объем компонентов смеси. Максимальное отклонение экспериментальных значений $\eta_{\text{уд}}$ от соответствующих расчетных значений $(\eta_{\text{уд}})^*$ в исследованной области концентраций наблюдали для смесей при соотно-

шении ПАК₄₅₀:МЦ = 52 : 48 и ПАК₄₅₀:ГОЭЦ = 35 : 65.

Для анализа смесей при увеличении суммарной концентрации полимера были измерены вязкости исходных растворов и их смесей различных составов в Couette поле. Для построения концентрационных зависимостей вязкости выбирали те значения вязкости, которые соответствуют ньютоновскому течению растворов. Определение области концентраций исходных компонентов являлось необходимым условием, поскольку аддитивные значения вязкости $(\eta_{\text{уд}})^*$ смеси рассчитываются, используя предположение о линейной аддитивности вязкости разбавленных и полуразбавленных растворов или логарифмической аддитивности [13] вязкости концентрированных растворов. В дальнейшем значения $(\eta_{\text{уд}})^*$ вычислялись по формуле (1), так как результаты показали, что наклон кривых зависимости вязкости ПАК, МЦ и ГОЭЦ от концентрации характеризует исследуемую область концентраций как область полуразбавленных растворов.

Для смесей ПАК₄₅₀-МЦ и ПАК₄₅₀-ГОЭЦ при различных соотношениях компонентов и при вариации суммарной концентрации полимеров от 0.3 до 2% были получены кривые течения. Для построения зависимостей удельной вязкости $\eta_{\text{уд}}$ от состава смеси $W_{\text{ПАК}}$ были выбраны значения вязкости при $\dot{\gamma} = 10^2 \text{ с}^{-1}$, что соответствует средней скорости сдвига в капиллярном вискозиметре. На рис. 2а приведен пример экспериментальной и расчетной аддитивной зависимости удельной вязкости от состава для смеси ПАК₄₅₀-ГОЭЦ при указанной скорости сдвига (суммарная концентрация полимера в смеси 2%). Вид аддитивной зависимости изменился – в отличие от кривой, свидетельствующей о полиэлектролитном набухании одного из компонентов смеси (ПАК) на рис. 1, вид расчетной кривой на рис. 2 соответствует области более высоких концентраций и свидетельствует об ослаблении роли полиэлектролитного набухания.

Для всех исследованных смесей полуразбавленных растворов ПАК₄₅₀-ГОЭЦ наблюдали отличие экспериментальных значений удельной вязкости от соответствующих расчетных аддитивных, причем для всех составов смесей $(\eta_{\text{уд}})_{\text{эксп}} > (\eta_{\text{уд}})^*$. Для смесей ПАК₄₅₀-МЦ увеличение суммарной концентрации полимера приводит к существенным изменениям свойств смеси: 1%-ные смеси с преобладающей долей ПАК опалесцируют, а в 2%-ных смесях, содержащих более 70% раствора ПАК₄₅₀, выпадает осадок. Как видно из рис. 2б, для смеси 2%-ных растворов ПАК₄₅₀-МЦ, удельная

вязкость смеси, состоящей из 92% раствора ПАК₄₅₀ и 8% раствора МЦ, совпадает с удельной вязкостью раствора чистой ПАК₄₅₀ и $(\eta_{уд})_{эксп} < (\eta_{уд})^*$.

Для оценки отличия эффективного удельного объема интерполимерного комплекса от расчетного суммарного объема макромолекул исходных компонентов удобным критерием служит отклонение удельной вязкости исследуемой смеси растворов полимеров $(\eta_{уд})_{эксп}$ от соответствующего расчетного значения $(\eta_{уд})^*$

$$\Delta\eta = \frac{(\eta_{уд})_{эксп} - (\eta_{уд})^*}{(\eta_{уд})^*} \quad (2)$$

На рис. 3 приведены зависимости от суммарной концентрации полимера c для смесей ПАК₄₅₀-МЦ и ПАК₄₅₀-ГОЭЦ. Видно, что значения $\Delta\eta_{макс}$ увеличиваются с ростом общей концентрации полимеров в смеси вплоть до 1%, но, начиная с $c = 1\%$, для смесей ПАК₄₅₀-МЦ наблюдали резкий спад значений $\Delta\eta_{макс}$. Зависимость $\Delta\eta_{макс}$ от c для смеси водных растворов двух гибкоцепных полимеров ПАК₁₂₀-ПВС, рассчитанная по данным работы [14]. В случае с повышением суммарной концентрации полимера в смеси наблюдается монотонный рост $\Delta\eta_{макс}$. Аналогичные результаты были получены и для смеси ПАК-полиоксиэтилен [15]. Различия в поведении смесей ПАК-ПВС и ПАК-простой эфир целлюлозы объясняются различной жесткостью неиногенного компонента, тогда как различия между смесями МЦ-ПАК и ГОЭЦ-ПАК обусловлены гидрофобными группами МЦ.

Потеря растворимости смеси полуразбавленных или концентрированных растворов полимеров может быть обусловлена в принципе различными факторами, в частности ухудшением растворимости образовавшегося интерполимерного комплекса (так как группы, ответственные за растворение чистых компонентов, участвуют в образовании интерполимерных комплексов) или же разделением на фазы полимер А–полимер Б вследствие их несовместимости [16]. Совместимость полимеров в смеси определяется параметром взаимодействия полимер–полимер, который может быть получен методом сорбции паров растворителя.

В табл.2 представлены зависимости количества адсорбированной воды A (г воды/г сухого полимера) при 25°C от состава смеси для пленок ПАК₁₂₀-МЦ, ПАК₁₂₀-ГОЭЦ и исходных компонентов, отлитых из 1%-ных растворов соответственно. Экспериментальные данные для пленок

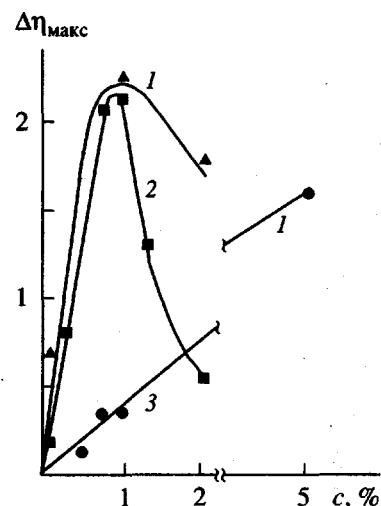


Рис. 3. Зависимость максимального значения $\Delta\eta_{макс}$ от суммарной концентрации полимера для смесей ГОЭЦ-ПАК₄₅₀ (1), МЦ-ПАК₄₅₀ (2) и ПВС-ПАК₁₂₀ (3).

смесей различного состава свидетельствуют о неаддитивной зависимости сорбционных характеристик от состава смеси полимеров. Полученные результаты использовали для расчета параметра

Таблица 2. Значения A и χ_{23} для пленок, приготовленных из смесей ПАК₁₂₀-МЦ и ПАК₁₂₀-ГОЭЦ различного состава

[ПАК], %	A (г/г)	χ_{23}
ПАК ₁₂₀ -МЦ		
0	0.97	–
20	0.92	-0.25
40	0.72	-0.53
50	0.90	-0.22
66	1.24	-0.11
100	1.78	–
ПАК ₁₂₀ -ГОЭЦ		
0	1.45	–
10	1.13	-0.44
20	0.81	-0.85
50	0.75	-1.52
78	1.14	-0.38
100	1.78	–

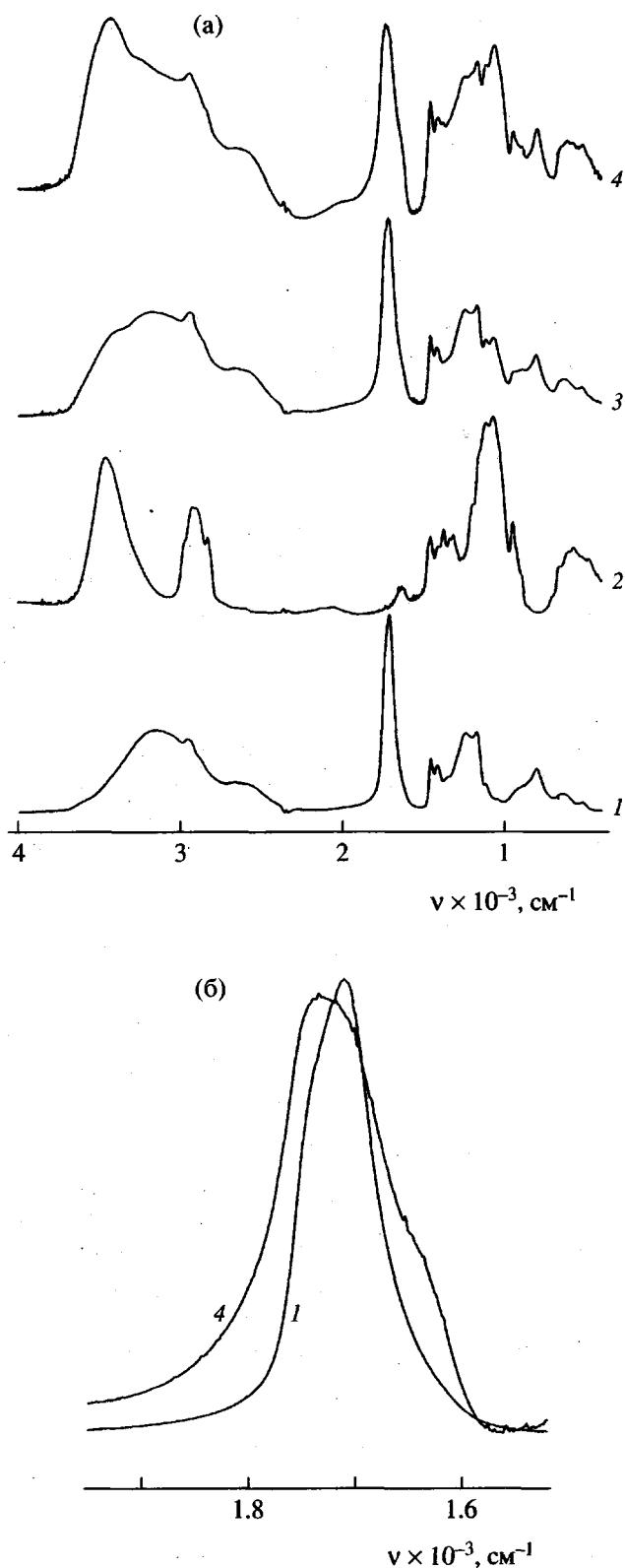


Рис. 4. ИК-спектры ПАК₄₅₀ (1), МЦ (2), раствора над осадком (3) и осадка (4) (а), а также ИК-спектры ПАК₄₅₀ (1) и комплекса МЦ–ПАК₄₅₀ (4) в области валентных колебаний карбоксильной группы (б).

взаимодействия полимер–полимер χ_{23} в смеси по уравнению Паттерсона [17]

$$\chi_{23} = \frac{\chi_{12}\Phi_2 + \chi_{13}\Phi_3 - \chi_{1(23)}}{\Phi_2\Phi_3}, \quad (3)$$

где индекс 1 относится к растворителю, индексы 2 и 3 – к полимерам; Φ_2 , Φ_3 – объемные доли каждого полимера в смеси; $\chi_{1(23)}$ – параметр взаимодействия между растворителем и смесью полимеров; χ_{12} , χ_{13} – параметры взаимодействия между каждым из полимеров и растворителем. Параметры взаимодействия полимер–растворитель $\chi_{1(23)}$, χ_{12} и χ_{13} были определены по уравнению Флори–Хаггинса [18]

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \phi_i^*) + \phi_i^* + \chi_{1i}(\phi_i^*)^2 \quad (4)$$

Здесь индексом i обозначены компоненты 2, 3 или их смеси, $\Delta\mu_1$ – химический потенциал растворителя, ϕ_i^* – объемная доля полимера в растворе в набухшем образце, рассчитанная по формуле

$$\phi_i^* = \frac{1}{1 + (d_i/d_1)A} \quad (5)$$

(d_1 и d_i – плотности растворителя и полимера).

Значения параметра взаимодействия полимер–растворитель χ_{23} приведены в табл. 2 для смесей ПАК₁₂₀–МЦ и ПАК₁₂₀–ГОЭЦ. Видно, что для всех изученных смесей значения χ_{23} отрицательны, что указывает на избирательное взаимодействие полимер–полимер [1]. Таким образом, установлено, что смеси ПАК–МЦ и ПАК–ГОЭЦ не только совместимы во всей области изученных составов смесей, но и проявляют сильную тенденцию к образованию интерполимерного комплекса.

Для анализа осадка и раствора над осадком в 2%-ных смесях ПАК₄₅₀–МЦ был использован метод ИК-спектрометрии. ИК-спектры исходных компонентов, выделенного осадка из смеси ПАК₄₅₀ : МЦ = 73 : 27 и раствора над осадком приведены на рис. 4а.

Анализ спектров свидетельствует о том, что в осадке содержатся оба компонента смеси. Однако преобладающим является МЦ, соотношение компонентов в осадке ПАК : МЦ = 30 : 70. В растворе над осадком в основном присутствует ПАК с некоторым количеством МЦ, не вошедшей в образовавшийся комплекс. Осадок не является механической смесью МЦ и ПАК, хотя в спектре осадка сохраняются спектральные признаки исходных компонентов. Для пика, соответствующего

группе С=О в ПАК ($\nu = 1709 \text{ см}^{-1}$ в спектре исходного компонента), наблюдается хорошо различимый сдвиг в длинноволновую область ($\nu = 1731 \text{ см}^{-1}$) и заметное увеличение полуширины самого пика (рис. 4б). Анализ спектра МЦ затруднен, поскольку спектральная линия, отвечающая МЦ, имеет достаточно сложную форму. По-видимому, наблюдаемые изменения спектра осадка в смеси ПАК–МЦ обусловлены образованием более слабой (по сравнению с водородными связями внутри самой ПАК) водородной связи между ПАК и МЦ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в смесях полуразбавленных растворов ПАК и двух исследованных эфиров целлюлозы предпочтительными являются взаимодействия полимер–полимер. Вследствие этого образуются интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями.

Переход из области разбавленных в область полуразбавленных растворов полимеров приводит к уменьшению растворимости комплекса МЦ–ПАК. Как показал метод ИК-спектрометрии, растворимость теряет именно интерполимерный комплекс, а растворимая фаза представляет собой избыток, не вошедший в состав комплекса ПАК.

Учитывая наличие гидрофобных групп МЦ, потерю растворимости комплекса ПАК–МЦ можно объяснить вовлечением в формирование комплекса групп, ответственных за растворимость исходных компонентов. Конкуренция исходных компонентов и образовавшегося комплекса за растворитель уменьшает растворимость комплекса, поскольку он содержит гидрофобные CH_3 -группы МЦ. Именно поэтому осадок выпадал в тех смесях ПАК–МЦ, в которых не участвующая в формировании комплекса ПАК присутствует в избытке.

Таким образом, увеличение суммарной концентрации полимера в смеси приводит к возрастанию влияния гидрофобных групп МЦ и, как следствие, к потере растворимости комплекса на основе МЦ–ПАК в области полуразбавленных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси // Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
3. Associating Polymers'97. The Second Intern. Symp. on Dynamics and Organisation of Associating Polymers in Solution. France, 1997.
4. Кабанов В.А., Паписов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
5. Baranovsky V.Yu., Shenkov S., Doseva V., Borisov G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 11. P. 2253.
6. Bokias G., Staikos G., Iliopoulos I., Audebert R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 427.
7. Скорикова Е.Е., Калюжная Р.И., Вихорева Г.А., Гальбраих Л.С., Котова С.Л., Агеев Е.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 61.
8. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 7. С. 520.
9. Nikolaeva O., Budtova T., Frenkel S. // J. Polym.Sci., Polym. Phys. (submitted).
10. Ruety C. // J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Soc. 1962. V. 83. P. 386.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.
12. Polymer Handbook / Es. by Brandrup J., Immergut E.H., New York; London; Sydney: Wiley, 1966. IV–42.
13. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
14. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Иванова Н.П., Кузнецова В.А., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Сорокин А.Я., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1665.
15. Iliopoulos I., Audebert R. // Polym. Bull. 1985. V. 13. P. 171.
16. Belnikovich N.G., Mrkvickova L., Quadrat O. // Polymer. 1983. V. 24. № 6. P. 713.
17. Su C.S., Patterson D. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 708.
18. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

Intermolecular Interactions in the Mixtures of Semidilute Aqueous Solutions of Poly(acrylic acid) and Cellulose Ethers

O. V. Nikolaeva, T. V. Budtova, L. M. Kalyuzhnaya,

N. G. Bel'nikovich, E. N. Vlasova, and S. Ya. Frenkel'

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Intermolecular interactions in the mixtures of semidilute aqueous solutions of poly(acrylic acid) and two cellulose ethers (methyl cellulose and hydroxyethyl cellulose) were studied by the viscometry, sorption of solvent vapors, and IR spectroscopy. As was shown by the method of sorption of solvent vapors, in the mixtures of aqueous solutions of cellulose ethers and poly(acrylic acid), the interactions between polymer A and polymer B are so preferable that lead to the formation of interpolymer complexes. Viscometric measurements showed that, in the region of semidilute solutions, the concentration dependences of the viscosity of the poly(acrylic acid)—cellulose ether complexes are quite different from the similar dependences obtained for the complexes formed between poly(acrylic acid) and a flexible-chain polymer. As a result of the presence of hydrophobic groups in a macromolecule of methyl cellulose, the poly(acrylic acid)—methyl cellulose complex loses its solubility when passing to the region of semidilute solutions. The analysis of the corresponding IR spectra of the formed precipitate and a soluble phase showed that the precipitate is based on the poly(acrylic acid)—methyl cellulose complex, which is stabilized by hydrogen bonds, whereas the soluble phase contains the excess of poly(acrylic acid).